

⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift  
⑯ DE 3323882 A1

⑯ Int. Cl. 3:  
**C07C 119/042**  
C 07 C 118/02

DE 3323882 A1

⑯ Aktenzeichen: P 33 23 882.0  
⑯ Anmeldetag: 2. 7. 83  
⑯ Offenlegungstag: 12. 4. 84

⑯ Innere Priorität: ⑯ ⑯ ⑯  
09.10.82 DE 32375417

⑯ Anmelder:  
Chemische Werke Hüls AG, 4370 Marl, DE

⑯ Erfinder:

Distelsdorf, Josef, Dr.; Hübel, Werner, Dr., 4690  
Herne, DE; Reiffer, Johannes, Dr., 4300 Essen, DE

⑯ Verfahren zur kontinuierlichen Heißphosgenierung von Aminen

DE 3323882 A1

## Patentansprüche:

1. Verfahren zur kontinuierlichen Heißphosgenierung von in Lösemittel suspendiertem Aminhydrochlorid oder dessen Gemisch mit Carbamoylchlorid mit überschüssigem Phosgen bei einer Temperatur zwischen 80 und 200 °C, vorzugsweise zwischen 100 und 180 °C, dadurch gekennzeichnet,  
daß man mit Hilfe einer geeigneten Trennvorrichtung die Feststoffe im Reaktor zurückhält und das während der Reaktion gebildete, im Lösemittel gelöste Isocyanat laufend aus dem Reaktor entfernt.
2. Verfahren nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß man durch Regelung des Durchsatzes den Feststoffanteil der Suspension im Reaktor so einstellt, daß die Menge des pro Zeiteinheit gebildeten Isocyanats ein Maximum erreicht.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß man die Trennung mit Hilfe eines Filters vornimmt.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß man in den Reaktor kontinuierlich eine Suspension einspeist, deren Feststoffanteil zwischen 3 und 30 %, vorzugsweise zwischen 10 und 20 %, liegt.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß man primäre aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische und aromatische Mono- und Polyamine mit 5 bis 18 C-Atomen phosgeniert.

6. Verfahren nach Anspruch 5,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß man primäre aliphatische Diamine mit 5 bis 12 C-Atomen  
phosgeniert.

5

7. Verfahren nach Anspruch 6,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß man 1, 5-Diamino-2-methylpentan phosgeniert.

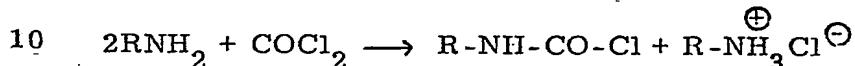
JK

Verfahren zur kontinuierlichen Heißphosgenierung von Aminen

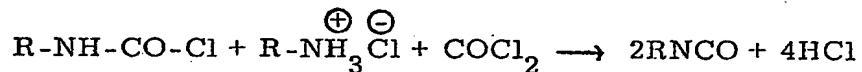
Bekanntlich wird der überwiegende Teil organischer Isocyanate durch Phosgenierung primärer Amine, ihrer Hydrochloride oder ihrer carbonamidsauren Salze hergestellt (vgl. Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 13, Seite 350 ff.).

5

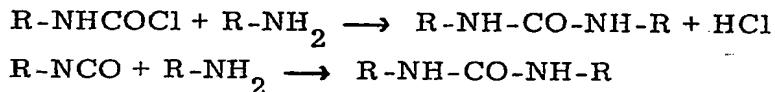
Technisch am bedeutsamsten ist die sogenannte Basenphosgenierung. In der Kälte reagiert das Amin, das in einem inerten Lösemittel vorliegt, mit überschüssiger Phosgenlösung (Kaltphosgenierung):



Im zweiten Schritt, der sogenannten Heißphosgenierung, spaltet das Carbamoylchlorid oberhalb von  $80^{\circ}\text{C}$  unter Bildung des Isocyanats Chlorwasserstoff ab. Oberhalb dieser Temperatur reagiert auch das  
15 Hydrochlorid zum Isocyanat:



20 Konkurrenzreaktion zur Isocyanatbildung ist die Harnstoffbildung aus Amin und bereits gebildetem Carbamoylchlorid oder Isocyanat.



25 Je nach Amin setzen sich die Harnstoffe nur sehr schwer oder praktisch gar nicht zum Isocyanat um. Das gilt besonders für aliphatische Amine und ganz besonders für Polyamine. Deshalb muß die Verfahrensführung darauf ausgerichtet sein, die Harnstoffbildung zu verhindern.

Die Vorphosgenierung wird vorzugsweise mit großem Phosgenüberschuß bei möglichst tiefer Temperatur durchgeführt. In der Praxis legt man daher relativ konzentrierte Phosgenlösung im Überschuß vor und gibt das Amin in einem organischen Lösemittel zu.

5

Entscheidend ist, daß das Amin möglichst schnell in der Phosgenlösung verteilt wird. In einer Reihe von Patentschriften werden spezielle Mischvorrichtungen beschrieben. So wird hervorgehoben, daß es zur Verhinderung der Nebenreaktion des Amins mit bereits gebildetem Isocyanat darauf ankommt, "daß jedes einzelne der in das Verfahren eingeschickten Aminmoleküle augenblicklich von Phosgen umschlossen werden müßte, bevor es mit irgendwelchen gebildeten Isocyanatmolekülen in Berührung gelangt" (DE-PS 17 92 660, Spalte 3, Zeilen 15 bis 19). Dies ist praktisch nicht erreichbar. Die wirksamsten Mischaggregate sind Mischdüsen. Bei diesen kommt es jedoch zu Verstopfungen und Ablagerungen von Feststoffen, die den Mischvorgang stören.

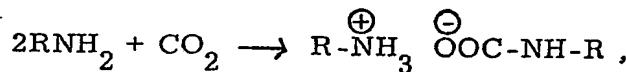
20 Es ist ein erheblicher Aufwand erforderlich, um die bei der stark exothermen Reaktion gebildete Reaktionswärme auf einem niedrigen Temperaturniveau abzuführen. Praktisch arbeitet man meist kontinuierlich adiabatisch, also bei relativ hoher Temperatur (vgl. DE-PS 11 65 587). Die Bereitstellung einer hochkonzentrierten Phosgenlösung ist sicherheitstechnisch bedenklich.

25

Trotz der geschilderten Nachteile werden die meisten aromatischen Amine basenphosgeniert.

30 Aliphatische Amine, die stärker basisch sind, lassen sich noch schwieriger direkt als Base phosgenieren. Die Harnstoffbildung kann man leichter verhindern, wenn statt des freien Amins sein carbamidsaures Salz zur Vorphosgenierung eingesetzt wird.

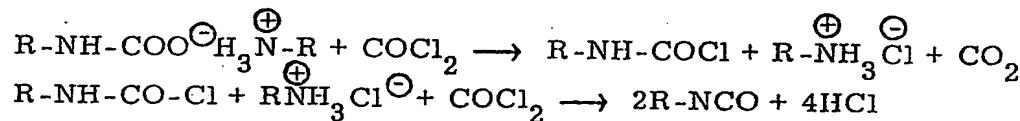
Im sogenannten Carbamat-Verfahren bereitet man zunächst durch Sättigen einer Aminlösung mit Kohlendioxid das carbamidsaure Salz,



5

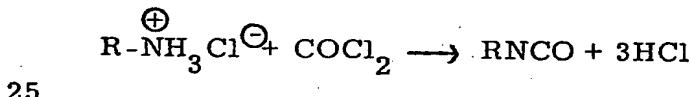
das schwer löslich ist und im Lösemittel suspendiert vorliegt. Bei der anschließenden Kaltphosgenierung bildet sich unter Abspalten von  $\text{CO}_2$  das gleiche Carbamoylchlorid-Hydrochlorid-Gemisch wie in der Basenphosgenierung, das dann auch ebenso heißphosgeniert wird:

10



Das Carbamat-Verfahren erlaubt zwar einen geringeren Aufwand beim Mischen des Amins bzw. dessen Carbamats mit Phosgen; nachhaltig ist jedoch, daß eine dritte Reaktionsstufe erforderlich ist und zusätzlich  $\text{CO}_2$  benötigt wird, das sich nur unter erheblichem Aufwand aus dem Abgas zurückgewinnen läßt.

20 Am sichersten läßt sich die Harnstoffbildung verhindern, wenn man der sogenannten Hydrochlorid-Methode folgt und die Hydrochloride phosgeniert:



25

Die stabilen Hydrochloride reagieren nicht in der Kälte und selbst in der Hitze ist ihre Reaktionsgeschwindigkeit vergleichsweise gering. Lange Reaktionszeiten oder zur Verkürzung der Reaktionsdauer angewandte höhere Temperaturen führen aber dazu, daß Nebenreaktionen, wie Chlorsubstitution und Isocyanatpolymerisation, ein unerwünschtes Ausmaß erreichen. Eine kontinuierliche Durchführung dieser Reaktion ist daher erschwert.

In der DE-OS 15 68 844 wird die typische Verfahrensweise einer solchen Phosgenierung beschrieben. Die Suspension des Hydrochlorids eines organischen Amins wird bei erhöhter Temperatur in einer Rührkaskade mit mehreren Stufen phosgeniert, bis eine klare Reaktionslösung abfließt.

Als Beispiel für die auftretenden Schwierigkeiten sei ferner die Phosgenierung von 1,5-Diamino-2-methylpentan angeführt. Der US-PS 3 631 198 ist zu entnehmen, daß dieses Diamin unter Bedingungen, bei denen das analoge Hexamethylendiisocyanat in 95 %iger Ausbeute erhalten wird, lediglich in einer Ausbeute von 19 % isoliert wird. Gemäß der genannten US-Patentschrift läßt sich zwar durch Verwendung von Diethylphthalat die Ausbeute auf 82,7 % steigern, doch hat dieses Lösemittel den Nachteil, daß sein Siedepunkt nahe dem des erhaltenen Diisocyanats liegt und somit schwer abzutrennen ist. Außerdem ist es unter den Reaktionsbedingungen nicht hinreichend beständig. Es bildet sich Phthalsäureanhydrid, das kristallin ausfällt und stört.

Ziel der vorliegenden Erfindung war es, ausgehend von der Hydrochloridmethode, den Heißphosgenierungsschritt kontinuierlich so zu gestalten, daß die Reaktionszeit verkürzt und möglichst in einer Stufe gearbeitet werden kann. Ein weiteres Ziel war es, bei mildereren Reaktionsbedingungen zu reineren Produkten und besseren Ausbeuten zu gelangen.

Es wurde jetzt gefunden, daß man das Verfahren der Heißphosgenierung in kontinuierlicher Fahrweise dadurch erheblich verbessern kann, daß man mit Hilfe einer geeigneten Trennvorrichtung die Feststoffe im Reaktor zurückhält und das während der Reaktion gebildete, im Lösemittel gelöste Isocyanat laufend aus dem Reaktor entfernt.

In kontinuierlicher Fahrweise stellt sich im Reaktor eine bestimmte Feststoffkonzentration ein, die sich durch Erhöhung bzw. Verringe-

rung von Zu- und Abgabe verändern läßt. Die Zugabe besteht aus Aminhydrochlorid oder dessen Gemisch mit Carbamoylchlorid in einem geeigneten Lösemittel. Die Abgabe enthält das mit Hilfe der erwähnten Trennvorrichtung abgeleitete Isocyanat, das im gleichen Lösemittel gelöst vorliegt. Da sich mit Erhöhung der Feststoffkonzentration der Umsatz erhöht, wird eine möglichst hohe Konzentration angestrebt, die jedoch dadurch begrenzt ist, daß eine fließbare Suspension erhalten bleiben muß. Ja nach eingesetztem Amin fällt die optimale Feststoffkonzentration unterschiedlich aus. Während beispielsweise das Optimum beim 1,5-Diamino-2-methylpentan etwa bei 20 % liegt, sind beim Isophorondiamin nur Konzentrationen von etwa 1 % möglich, da sonst das Hydrochlorid verklumpen würde.

Weitere Gegenstände der Erfindung gehen aus den Ansprüchen 2 bis 15 7 hervor.

Das erfindungsgemäße Verfahren gestaltet sich besonders günstig bei Anwendung der Hydrochloridmethode. Die Reaktionszeiten können erheblich verkürzt werden.

20 Wegen der schonenden Reaktionsbedingungen, d. h. niedrige Reaktionstemperatur und kurze Reaktionszeit, lassen sich die Isocyanate in fast quantitativer Ausbeute und sehr hoher Reinheit gewinnen.

25 Im des 1,5-Diamino-2-methylpentans wird auf diese Weise erst eine wirtschaftliche Herstellung des Diisocyanats ermöglicht. Es gelingt, die mittlere Verweilzeit um den Faktor 4 zu senken. Bei anderen aliphatischen Diaminen erhält man mit der Hydrochloridmethode Umsätze, die sonst nur nach vorausgegangener Vorphosgenierung erzielbar sind.

30 Beispiel 4 belegt, daß das erfindungsgemäße Verfahren auch mit Vorteil eingesetzt werden kann, wenn eine Vorphosgenierung bereits stattgefunden hat.

Die Abtrennung der isocyanathaltigen Reaktionslösung kann auf unterschiedliche Weise erfolgen. Beispielsweise kann ein Teil der Suspension aus dem Reaktor abgezweigt und der Feststoff abgetrennt und in den Reaktor zurückgeführt werden. Die Trennung kann aber auch im 5 Reaktor selbst bzw. vor dem Produktausgang vorgenommen werden, wobei der Feststoff ständig im Reaktor verbleibt. Die Trennung kann beispielsweise durch Dekantieren, Zentrifugieren oder mit Hilfe eines Hydrozyklons erfolgen. Vorzugsweise wird die Reaktionslösung mit Hilfe eines Filters abgetrennt.

10

Das erfindungsgemäße Verfahren lässt sich anwenden zur Phosgenierung primärer aliphatischer, cycloaliphatischer, araliphatischer und aromatischer Mono- und Polyamine mit 5 bis 18 C-Atomen oder deren technischen Gemischen. Beispielhaft seien genannt 1,3-Bis-(amino-15 methyl)-benzol, Anilin, Toluylendiamin-1,3 und -1,4, 4,4' -Diamino-diphenylmethan, Octadecylamin, 1,5,9-Triaminoundecan, Cyclopentylamin. Bevorzugt geeignet sind aliphatische und cycloaliphatische Di-amine, wie 1,6-Diaminohexan, 1,5-Diamino-2-methylpentan, 1,6-Diamino-2,2,4- oder -2,4,4-trimethylhexan, 1,9-Diamino-5-methyl-20 nonan sowie 1-Amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan.

Als Lösemittel eignen sich aliphatische und aromatische Verbindungen, die unter den Reaktionsbedingungen inert sind. Diese enthalten 6 bis 15 C-Atome und tragen als Substituenten gegebenenfalls Alkylreste und Chloratome. Beispielhaft seien genannt Toluol, Xylol, 25 Tetralin und Decalin. Bevorzugt verwendet man Chlorbenzol mit einem Siedepunkt von 130 °C oder o-Dichlorbenzol mit einem Siedepunkt von 170 °C, wenn die Reaktion bei höherer Temperatur erfolgen soll. Die der Heißphosgenierung zugeführte Suspension enthält pro kg umzusetzendem Amin 3 bis 30 l, vorzugsweise 10 bis 20 l, Lösemittel.

Die meisten Hydrochloride und Carbamoylchloride insbesondere aliphatischer und cycloaliphatischer Diamine sind in den aufgeführten

Lösemitteln so wenig löslich, daß sie mit Hilfe der Trennvorrichtung quantitativ zurückgehalten werden. Sind die Aminsalze hingegen in nennenswertem Umfang im Lösemittel löslich, so können sie zusammen mit dem entstehenden Isocyanat den Reaktor verlassen. In solchen Fällen ist eine Nachreaktion erforderlich.

Auch in diesen Fällen weist das erfindungsgemäße Verfahren Vorteile auf. So läßt sich beispielsweise die mittlere Verweilzeit für die Heißphosgenierung von Toluylendiamin von mehr als 6 Stunden (Beispiel 1 der DE-OS 15 68 844) auf 2,5 Stunden (Beispiel 6) reduzieren.

Nach Beendigung der Phosgenierung wird die das Isocyanat enthaltende Reaktionslösung in üblicher Weise aufgearbeitet, wie dies auch aus den Beispielen ersichtlich ist.

15 Die erfindungsgemäß erhältlichen Diisocyanate sind vielseitig einsetzbar, insbesondere eignen sie sich zur Herstellung von Polyurethanen, Polyharnstoffen und Polyamiden.

20 Beispiel 1

In Reaktor I, einem Rührgefäß mit 0,5 l Volumen, werden stündlich 500 ml Chlorbenzollösung, die 45 g Isophorondiamin (1-Amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan) enthält, eindosiert und 15 l 25 HCl-Gas eingeleitet. Die Hydrochloridsuspension fließt kontinuierlich in Reaktor II, dem Phosgenierreaktor mit 2 l Volumen, über. Bei 125 °C werden stündlich 50 l Phosgen durchgeleitet. Am Bodenabzug entnimmt man über eine Glassinterplatte von 30 mm Ø, Dichte Nr. 2, kontinuierlich so viel klare Reaktionslösung (ca. 500 ml), daß der 30 Reaktorstand erhalten bleibt. Nach Abtreiben von Phosgen und Chlorwasserstoff durch Destillation unter Rückfluß, destilliert man das Lösungsmittel ab und isoliert das Isocyanat durch Destillation unter verminderter Druck. Es bleibt ein Destillationsrückstand von 1,2 %. Die analytische Ausbeute beträgt 98,5 %.

Beispiel 2

In Reaktor I, der Apparatur nach Beispiel 1, werden stündlich 300 ml Chlorbenzollösung, die 30 g Trimethylhexamethylendiamin (Isomeren-5  
gemisch 1, 6-Diamino-2, 2, 4(2, 4, 4)-trimethylhexan) enthält, eindo-  
siert und 12 l HCl-Gas eingeleitet. Die Suspension fließt kontinuier-  
lich in Reaktor II über, in dem bei 122 °C und einem Phosgendurch-  
saiz von 50 l/h heißphosgeniert wird. Ständig zieht man am Reak-  
torboden so viel klare Reaktionslösung ab (ca. 300 ml), daß der Reak-  
torstand erhalten bleibt. Die Aufarbeitung erfolgt wie in Beispiel 1  
10 beschrieben. Beim Destillieren bleibt ein Rückstand von 1 %. Die  
analytische Ausbeute beträgt 98, 5 % Trimethylhexamethylendiiso-  
cyanat.

15 Beispiel 3

Wie in Beispiel 1 beschrieben, werden in Reaktor I stündlich 300 ml Chlorbenzollösung, die 22, 5 g eines Isomerengemisches von 92 % 1, 9-Diamino-5-methylnonan und 8 % 1, 8-Diamino-2, 4-dimethyloctan  
20 enthält, eindosiert und 9 l Chlorwasserstoffgas zugeleitet. Die über-  
fließende Suspension wird in Reaktor II bei 122 °C und einem Phos-  
geneinsatz von 50 l/h heißphosgeniert. Am Reaktorboden zieht man  
ständlich so viel klare Reaktionslösung ab (ca. 300 ml), daß der Reak-  
torstand erhalten bleibt. Die Aufarbeitung erfolgt wie in Beispiel 1  
25 beschrieben. Beim Destillieren bleiben 1, 1 % Rückstand; die analy-  
tische Ausbeute beträgt 98, 5 %.

Beispiel 4

30 Die Phosgenieranlage besteht im wesentlichen aus drei hintereinander  
geschalteten Rührkesseln mit folgenden Volumina: I = 2 Liter, II =  
5 Liter, III = 30 Liter.

In Reaktor I sättigt man bei 25 °C stündlich 3 Liter Chlorbenzollösung, die 150 g reines 1,5-Diamino-2-methylpentan enthält, mit überschüssigem CO<sub>2</sub> zur Carbamat-Suspension.

5 Die Carbamat-Suspension fließt in Reaktor II über, in dem bei 0 °C mit überschüssigem Phosgen der Umsatz zum Carbamylchlorid-Hydrochlorid-Gemisch erfolgt. Pro Stunde werden 200 Liter Phosgen (aus dem Abgas rückgewonnenes Phosgen + Frischphosgen) eingeleitet.

10

Reaktor III wird bei 125 °C betrieben. Das zur Heißphosgenierung erforderliche Phosgen ist in der Reaktionssuspension, die aus Reaktor II überfließt, enthalten. Entsprechend dem Zulauf werden 3 Liter klare Lösung pro Stunde abgezogen. Vor dem Bodenabzug des Reaktors befindet sich ein Maschensieb (Chrom-Nickel-Stahl, Maschenweite 0,03 mm, 180 cm<sup>2</sup> Filterfläche), das alle festen Anteile im Reaktor zurückhält. Im Reaktor stellt sich unter diesen Bedingungen ein Feststoffanteil von 18 % ein. Zur Aufarbeitung destilliert man in üblicher Weise.

15

Das rohe Diisocyanat enthält laut Gaschromatogramm als Verunreinigung nur 0,1 % 1(5)-Chlor-5(1)-isocyanato-2-methylpentan. Der Destillationsrückstand beträgt 0,8 %, die analytische Ausbeute 99 %.

20

25 Beispiel 5

Die Phosgenierungsapparatur besteht aus 2 hintereinander geschalteten Rührkesseln I und II mit 2 bzw. 30 Litern Inhalt.

30 In Reaktor I sättigt man bei 30 °C stündlich 3 Liter o-Dichlorbenzolösung, die 150 g eines technischen Diamingemisches enthält, mit HCl-Gas. Das Amingemisch hat folgende Zusammensetzung:

10-  
12

92,3 % 1,5-Diamino-2-methylpentan

7,3 % 1,4-Diamino-2-ethylbutan

0,4 % 1,6-Diaminohexan

5 Die Hydrochlorid-Suspension fließt laufend in Reaktor II über, in den bei 140 °C 200 Liter Phosgen/h (rückgewonnenes Phosgen + Frisch-phosgen) eingeleitet werden. Wie in Beispiel 4 beschrieben, zieht man stündlich 3 Liter klare Reaktionslösung ab. Im Reaktor stellt sich dabei ein Feststoffanteil von 20 % ein. Das rohe Diisocyanat enthält nach Gaschromatogramm 0,9 % Monochlorisocyanate. Der Destillationsrückstand beträgt 3,7 %, die analytische Ausbeute 95 %.

10

#### Beispiel 6

15 Wie in Beispiel 1 beschrieben, werden in Reaktor I stündlich 1 000 ml Chlorbenzollösung, die 100 g eines Isomerengemisches von 65 % 2,4-Diaminotoluol und 35 % 2,6-Diaminotoluol enthält, eindosiert und 45 l Chlorwasserstoff zugeleitet. Die überfließende Suspension wird in Reaktor II bei 120 °C und einem Phosgeneinsatz von 70 l/h heißphosgeniert. Am Reaktorboden zieht man über eine Glassinterplatte von 60 mm Ø, Dichte Nr. 3, so viel klare Reaktionslösung ab (ca. 1 000 ml/h), daß der Reaktorstand erhalten bleibt. Die klare Reaktionslösung durchläuft eine beheizte Bodenkolonne mit 5 Böden und einem "hold-up" von insgesamt 500 ml. Bei 125 °C werden 30 l Phosgen pro Stunde von unten nach oben gegen den Flüssigkeitsstrom geleitet. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie in Beispiel 1 beschrieben. Beim Destillieren bleiben 6,6 % Rückstand; die analytische Ausbeute beträgt 93,2 %.

20

25